



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :  C07D 403/06, 233/54, C07C 211/51, 211/53, A61K 7/13, D06P 1/32 // (C07D 403/06, 233:00, 233:00)		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/43386</b>  (43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00094</p> <p>(22) Date de dépôt international: 18 janvier 2000 (18.01.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/00502 19 janvier 1999 (19.01.99) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): GENET, Alain [FR/FR]; 9, rue des Coquelicots, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR).</p> <p>(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal – DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: CATIONIC DI-BENZENE DYEING AGENTS, USE FOR OXIDATION DYEING OF KERATIN FIBRES, DYEING COMPOSITIONS AND DYEING METHOD</p> <p>(54) Titre: COLORANTS DI-BENZENIQUES CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KÉRATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns novel di-benzene dyeing agents comprising at least a cationic group Z, Z being selected among the quaternized aliphatic chains containing at least a saturated quaternized cycle, and aliphatic chains containing at least an unsaturated quaternized cycle. The invention also concerns the use of said dyeing agents as precursors of oxidation dyes for oxidation dyeing of keratin fibres, dyeing compositions containing them, and dyeing methods using them.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet de nouveaux colorants di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de précurseurs de colorants d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.</p>			

***UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION***

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Liberia	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COLORANTS DI-BENZENIQUES CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE  
D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDE  
DE TEINTURE

5

- L'invention a pour objet de nouveaux colorants di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de précurseurs de colorants d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.
- 15 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que par exemple des coupleurs indoliques.
- 20
- 25
- 30

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit 5 par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

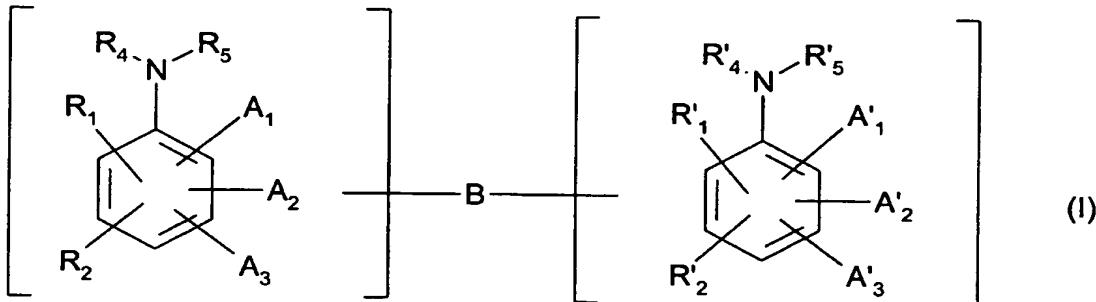
10

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et 15 sa racine.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que de nouveaux colorants di-benzéniques cationiques de formule (I) ci-après définie comportant au moins un groupement 20 cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent pour une utilisation comme précurseurs de colorants d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, mais en outre 25 qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques.

30 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs groupements Z et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
  
- 15 • A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, et A<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un groupement -NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> ou un radical hydroxyle ; un et un seul des groupements A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> peut en outre représenter un groupement R<sub>3</sub> tel que défini ci-après ;
  
- 20 • A'<sub>1</sub>, A'<sub>2</sub> et A'<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un groupement -NR'<sub>7</sub>R'<sub>8</sub> ou un radical hydroxyle ; un et un seul des groupements A'<sub>1</sub>, A'<sub>2</sub> et A'<sub>3</sub> peut en outre représenter un groupement R'<sub>3</sub> tel que défini ci-après ;
  
- 25 • R<sub>1</sub>, R'<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R'<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R'<sub>3</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-

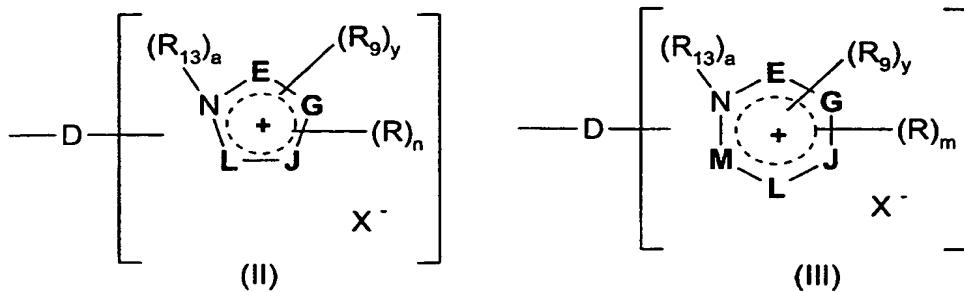
C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyano ; un groupement OR<sub>6</sub>, SR<sub>6</sub>, OR'<sub>6</sub> ou SR'<sub>6</sub> ; un groupe amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, ou par un groupement Z tel que défini ci-après dans lequel le bras de liaison D contient une fonction cétone directement reliée à l'atome d'azote dudit groupe amino ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux

- radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, 5 alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, thiocarbamyle, ou parmi les groupements Z tels que définis ci-après, ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;
- 10 • R<sub>6</sub> et R'<sub>6</sub>, identiques ou différents, désignent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; 15 un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical 20 aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), monohydroxyalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), polyhydroxyalkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, carbamyle, 25 N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, ou parmi les groupements Z tels que définis ci-après,

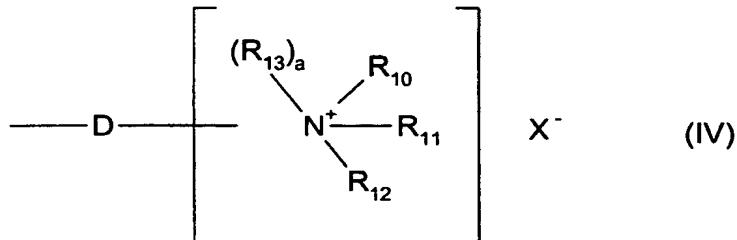
ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

- 5     • R<sub>4</sub>, R'<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R'<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R'<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R'<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après dans lequel le bras de liaison D ne contient pas de fonction cétone directement reliée à l'atome d'azote dudit groupe amino ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en  
10    C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thiocabamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en  
15    C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
20    monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, thiocabamyle, ou par un groupement Z tel que défini ci-après, ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont  
25    rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;
- 30

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



5



dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z, un atome d'halogène, un radical

10

15

20

hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un groupement NHR<sup>"</sup> ou NR<sup>"</sup>R<sup>"'</sup> dans lesquels R<sup>"</sup> et R<sup>"'</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>9</sub> représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle, ou un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;

20

- R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub>, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; deux des radicaux R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle

pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ;

l'un des radicaux R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R<sub>13</sub> représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
- a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
  - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :

- lorsque  $a = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque  $a = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
- y ne peut prendre la valeur 1 que :
  - 5 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical  $R_9$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
  - 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical  $R_9$  est fixé ;
- 10 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
  - lorsque  $a = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque  $a = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
  - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, 15 G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical  $R_9$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
  - lorsque  $a = 0$ , alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_{10}$  à  $R_{12}$ ,
  - lorsque  $a = 1$ , alors deux des radicaux  $R_{10}$  à  $R_{12}$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
- 25 • X  $^-$  représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl( $C_1-C_6$ )sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;
- 30 étant entendu que :
  - le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation contenant le ou les colorants de formule (I) conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre une large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

10

Dans les formules (I), (II), (III) et (IV) ci-dessus, les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

15

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

20

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

Les composés de formule (I) ci-dessus sont de préférence choisis parmi :

- le dichlorure de 3-[2-(2-amino-4-hydroxy-phénylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(2-amino-4-hydroxy-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butyl)-3H-imidazol-

25

1-i um ;

- le dichlorure de 3-{2-[(3-amino-4-méthylamino-phényle)-méthyl-amino]-éthyl}-1-[4-(3-{2-[(3-amino-4-méthylamino-phényle)-méthyl-amino]-éthyl}-3H-imidazol-1-i um)-butyl]-3H-imidazol-1-i um ;

- le chlorure de 1,3-bis-{2-[(3-amino-4-méthylamino-phényle)-méthyl-amino]-

30

éthyl}-3H-imidazol-1-i um ;

- le dichlorure de 3-{2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl}-1-[3-({2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl})-diméthyl-ammonium)-propyl]-3H-imidazol-1-i um ;
- le dichlorure de {2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl}-[2-({2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl})-diméthyl-ammonium ;
- le dichlorure de 3-[2-(2,4,5-trihydroxy-phényleamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(2,4,5-trihydroxy-phényleamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butyl)-3H-imidazol-1-i um ;  
et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) sont de préférence choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

15 Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique, par réduction des composés nitrés di-benzéniques cationiques correspondants.

20 Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

25 Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par la "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

De même la fonction phénolique peut être protégée selon des procédés bien connus par un radical benzyle ("déprotection" par réduction catalytique) ou par un radical acétyle ou mésyle ("déprotection" en milieu acide).

- 5 Ces composés di-benzéniques cationiques sont obtenus par des méthodes bien connues de l'état de la technique, par exemple par :
- condensation de deux molécules d'un composé benzénique porteur d'un radical halogénoalkyle sur une molécule d'un composé porteur de deux radicaux amine tertiaire séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la
- 10 formule (I) décrite ci-dessus, ou bien par
- condensation de deux molécules d'un composé benzénique porteur d'un radical amine tertiaire sur une molécule d'un composé porteur de deux radicaux halogène séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la formule (I) décrite ci-dessus, ou bien,
- 15 - (a) condensation d'une molécule d'un composé benzénique porteur d'un radical amine tertiaire sur une molécule d'un composé porteur de deux radicaux halogène séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la formule (I) décrite ci-dessus, et (b) condensation d'une deuxième molécule composé benzénique différent du premier et porteur lui aussi d'un radical amine tertiaire, ou bien,
- 20 - (a) condensation d'une molécule d'un composé benzénique porteur d'un radical halogénoalkyle sur une molécule d'un composé porteur de deux radicaux amine tertiaire séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la formule (I) décrite ci-dessus, et (b) condensation d'une deuxième molécule d'un composé benzénique différent du premier et porteur lui aussi d'un radical halogénoalkyle, ou bien,
- 25 - condensation d'une molécule d'un composé benzénique porteur d'un radical amine tertiaire sur une molécule d'un composé benzénique porteur d'un radical halogénoalkyle.

Les radicaux halogénoalkyle portés par les composés di-benzéniques intermédiaires peuvent être préparés par des méthodes connues de l'état de la technique, en une ou plusieurs étapes, par exemple par condensation d'un composé dihalogénoalkyle sur une amine ou un hydroxyle, ou par halogénéation d'une chaîne hydroxyalkyle.

5 Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

10

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de précurseur de colorant d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

15

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de précurseurs de colorants d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un 20 composé de formule (I) conforme à l'invention.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de 25 ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. 30 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de

glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

5

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

10

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

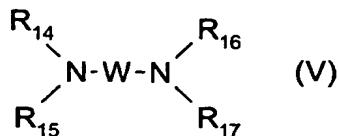
15

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

20

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

25



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> et R<sub>17</sub>,

identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus  
5 du ou des composés de formule (I) définie ci-dessus, au moins une base  
d'oxydation qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement  
utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les  
paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-  
aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

10

Parmi les paraphénylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre  
d'exemple, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2,6-diméthyl  
paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la  
2-n-propyl paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la  
15 N-(β-hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)  
paraphénylénediamine, la 4-amino N-(β-méthoxyéthyl) aniline, les  
paraphénylénediamines décrites dans la demande de brevet français  
FR 2 630 438, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les bis-phénylalkylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre  
d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino  
propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)  
éthylénediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la  
N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la  
25 N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) téraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl)  
N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, et leurs sels d'addition  
avec un acide.

30 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre  
d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino  
3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl

phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl) aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques non cationiques et les dérivés pyrazoliques.  
15 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, 25 la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-
- 30

éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés 10 décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl 15 pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl 20 pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 25 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

- 5 Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les  
10 dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le  
15 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline,  
20 la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.  
25

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.  
30

La composition tinctoriale conforme l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères 5 anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents 10 conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention 15 ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute 20 autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les 25 cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les 30 cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant. La composition tinctoriale peut éventuellement contenir des catalyseurs 5 d'oxydation, afin d'accélérer le processus d'oxydation.

Selon une première forme de mise en œuvre du procédé de l'invention, la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au seul contact de l'oxygène de l'air.

10

Selon une deuxième forme de mise en œuvre du procédé de l'invention, et notamment lorsque la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme une ou plusieurs bases d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie 15 précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

20

Selon cette deuxième forme de mise en œuvre du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est 25 ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

30

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le

peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosynases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose 5 oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la 10 composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

15

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

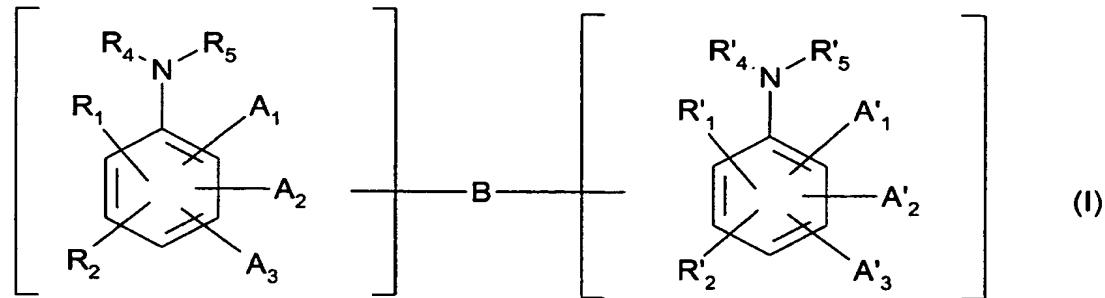
20 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

25 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être 30 équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange

souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

## REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de 10 préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs groupements Z et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, et A<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un groupement -NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> ou un radical hydroxyle ; un et un seul des groupements A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> peut en outre représenter un groupement R<sub>3</sub> tel que défini ci-après ;
- A'<sub>1</sub>, A'<sub>2</sub> et A'<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un groupement -NR'<sub>7</sub>R'<sub>8</sub> ou un radical hydroxyle ; un et un seul des groupements A'<sub>1</sub>, A'<sub>2</sub> et A'<sub>3</sub> peut en outre représenter un groupement R'<sub>3</sub> tel que défini ci-après ;
- R<sub>1</sub>, R'<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R'<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R'<sub>3</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z tel que défini

ci-après ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical 5  
N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical 10  
N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical 15  
N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcooxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyano ; un groupement OR<sub>6</sub>, SR<sub>6</sub>, OR'<sub>6</sub> ou SR'<sub>6</sub> ; un 20  
groupe amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, 25  
ou par un groupement Z tel que défini ci-après dans lequel le bras de liaison D contient une fonction cétone directement reliée à l'atome d'azote dudit groupe amino ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou 30

plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, thiocarbamyle, ou parmi les groupements Z tels que définis ci-après, ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

10

- R<sub>6</sub> et R'<sub>6</sub>, identiques ou différents, désignent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical 15 N-Z-aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'alkyle est 20 substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), monohydroxyalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), polyhydroxyalkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, thiocarbamyle, 25

25

30

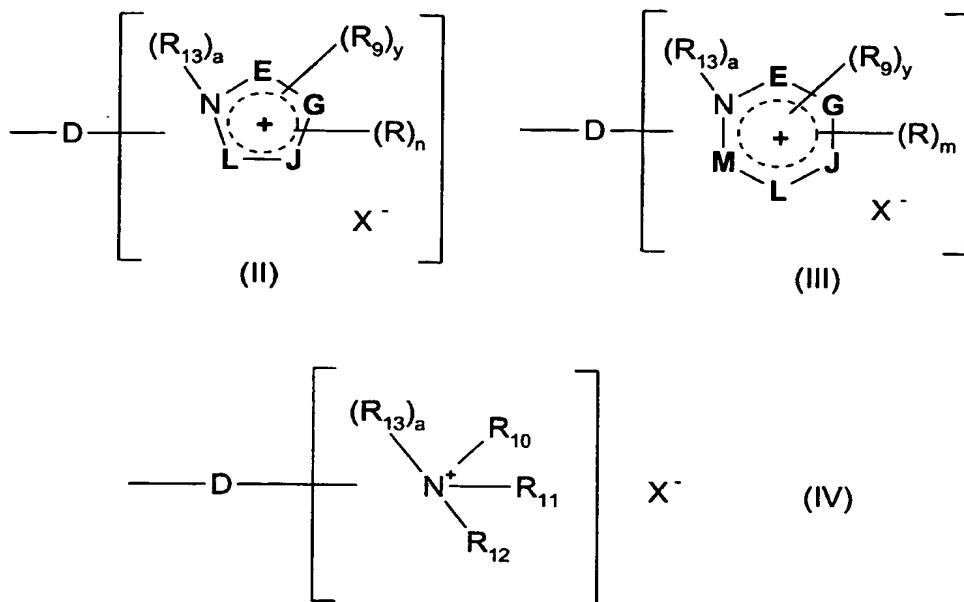
alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle, ou parmi les groupements Z tels que définis ci-après, ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

5

- $R_4$ ,  $R'_4$ ,  $R_5$ ,  $R'_5$ ,  $R_7$ ,  $R'_7$ ,  $R_8$  et  $R'_8$ , identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après dans lequel le bras de liaison D ne contient pas de fonction cétone directement reliée à l'atome d'azote dudit groupe amino ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical thiocabamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical sulfoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, carbamyle, N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle, N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxy, thiocabamyle, ou par un groupement Z tel que défini ci-après, ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont

rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et  
5 (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



10

dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;

- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
  - les radicaux R, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R"" dans lesquels R" et R"" , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;
- 5
- R<sub>9</sub> représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle, ou un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- 10
- R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub>, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle,
- 15
- 20
- 25
- 30

carbamyle, ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; deux des radicaux R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ;

l'un des radicaux R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R<sub>13</sub> représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :

- lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

5 - lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

- y ne peut prendre la valeur 1 que :

10 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical  $R_9$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical  $R_9$  est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

- lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

15 - lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical  $R_9$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

20 - dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque a = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_{10}$  à  $R_{12}$ ,

25 - lorsque a = 1, alors deux des radicaux  $R_{10}$  à  $R_{12}$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- X<sup>-</sup> représente un anion monovalent ou divalent ;

30 étant entendu que :

- le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.
- 5 3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.
- 10 4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que deux des radicaux R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> forment un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle.
- 15 20 5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X <sup>-</sup> représente un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfate.
- 25 6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :  
- le dichlorure de 3-[2-(2-amino-4-hydroxy-phénylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(2-amino-4-hydroxy-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium}-butyl)-3H-imidazol-1-ium ;

- le dichlorure de 3-{2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl}-1-[4-(3-{2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl}-3H-imidazol-1-i um)-butyl]-3H-imidazol-1-i um ;
  - 5 - le chlorure de 1,3-bis-{2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl}-3H-imidazol-1-i um ;
  - le dichlorure de 3-{2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl}-1-[3-(2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl)-diméthyl- ammonium)-propyl]-3H-imidazol-1-i um ;
  - 10 - le dichlorure de {2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl}-[2-(2-[(3-amino-4-méthylamino-phényl)-méthyl-amino]-éthyl)-diméthyl- ammonium)-éthyl]-diméthyl-ammonium ;
  - le dichlorure de 3-[2-(2,4,5-trihydroxy-phénylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(2,4,5- trihydroxy-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butyl)-3H-imidazol-1-i um ; et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15
7. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 20
8. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, à titre de précurseur de colorant d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.
- 25
9. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 5 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait qu'elle renferme une ou plusieurs bases d'oxydation choisies parmi les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
- 15 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.
- 20 14. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et/ou un ou plusieurs colorants directs.
- 30 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyloxy) benzène, le

2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole

5 5-one, le 1-phényle 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids  
10 total de la composition tinctoriale.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 17, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les  
15 tartrates, les lactates et les acétates.

19. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que  
20 définie à l'une quelconque des revendications 9 à 18, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que la  
25 coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au seul contact de l'oxygène de l'air.

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait qu'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté  
30 juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans

une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels et les enzymes.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que les enzymes sont choisies parmi les peroxydases, les laccases, les tyrosynases et 10 les oxydo-réductases.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que les oxydo-réductases sont choisies parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les 15 uricases.

25. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 18 et un 20 second compartiment renferme une composition oxydante.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/00094

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C07D403/06 C07D233/54 C07C211/51 C07C211/53 A61K7/13  
 D06P1/32 // (C07D403/06, 233:00, 233:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07D C07C A61K D06P C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) 2 June 1993 (1993-06-02) the whole document ----	1-25
Y	US 4 975 092 A (CHAN ALEXANDER C ET AL) 4 December 1990 (1990-12-04) claims ----	1-25
Y	FR 2 586 913 A (OREAL) 13 March 1987 (1987-03-13) example 1 ----	25 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

18 May 2000

30/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Frelon, D

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

national Application No <b>PCT/FR 00/00094</b>	
---	--

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62 167771 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD) 24 July 1987 (1987-07-24) * page (3) * -& DATABASE WPI Week 198735 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1987-246090 XP002120222 * abstract; utilisation * ---	25
Y	DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK A.G.) the whole document ---	1-25
Y	WO 95 15144 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 8 June 1995 (1995-06-08) * claim 1, compounds (3), (4) *	1-25
Y	EP 0 850 638 A (OREAL) 1 July 1998 (1998-07-01) claims ---	1-25
Y	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 January 1995 (1995-01-19) *claim 1, compounds (1)-(5). *	1-25
Y	US 3 100 739 A (W.J. KAISER ET AL.) 13 August 1963 (1963-08-13) column 3, line 61 ---	1-25
Y	EP 0 714 954 A (CIBA GEIGY AG) 5 June 1996 (1996-06-05) * CLAIM 1, compound (4) *	1-25
A	WO 94 01077 A (HENKEL KGAA ;SEIDEL KURT (DE); MUELLER REINHARD (DE); HOLLENBERG D) 20 January 1994 (1994-01-20) the whole document ---	1-25
A	EP 0 740 931 A (OREAL) 6 November 1996 (1996-11-06) claims ---	1-25
A	FR 2 428 437 A (OREAL) 11 January 1980 (1980-01-11) claims 1,2 ---	1-25
A,P	WO 99 03834 A (GENET ALAIN ;OREAL (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 28 January 1999 (1999-01-28) the whole document ---	1-25

-/-

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**National Application No  
PCT/FR 00/00094

<b>C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
<b>Category</b>	<b>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</b>	<b>Relevant to claim No.</b>
A,P	WO 99 03836 A (GENET ALAIN ;OREAL (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 28 January 1999 (1999-01-28) the whole document -----	1-25

**Continuation of Box I.2**

The definitions of the alternatives are such that it is not possible to carry out an exhaustive search for the present application:

- either because they are not limited in themselves;
- or because they include values which are structurally too different to be reasonably considered as being equivalent chemically, as well as physically and biologically;
- or because the linkage points of the various groups are not adequately specified;
- or because the number of theoretically possible permutations of the different variables is so high,

such that:

- the claimed subject matter (well beyond the scope of the only concrete illustrations on pages 11 and 12) lacks clarity and conciseness,
- the essential features common to one single and novel invention with respect to prior art are not clearly evident: thus it is quite possible that the present application does not intrinsically present unity of invention, that is it does not proceed from one single invention.

Therefore, the search had to be limited to what is unambiguously supported in the description, in particular on the basis of the examples given, which have at least the following common features:

- the linking arm B must necessarily (and not optionally) contain at least a cationic group (a quaternary nitrogen) Z and,
- at the two ends of said arm B, the aniline radicals are linked via an amine function.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, concerning inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1 (e)). The applicant is advised that the guideline adopted by the EPO acting in its capacity as International Preliminary Examining Authority is not to proceed with a preliminary examination of a subject matter unless a search has been carried out thereon. This position will remain unchanged, notwithstanding that the claims have or have not been modified, either after receiving the search report, or during any procedure under Chapter II.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 00/00094

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0544400	A	02-06-1993	US 5139532 A		18-08-1992
			CA 2080412 A		28-05-1993
			DE 69209011 D		18-04-1996
			DE 69209011 T		07-11-1996
			ES 2085574 T		01-06-1996
			US 5198584 A		30-03-1993
US 4975092	A	04-12-1990	CA 1338674 A		22-10-1996
FR 2586913	A	13-03-1987	BE 905402 A		09-03-1987
			CH 669110 A		28-02-1989
			DE 3630849 A		19-03-1987
			ES 2001946 A		01-07-1988
			GB 2180215 A, B		25-03-1987
			IT 1195156 B		12-10-1988
			NL 8602284 A		01-04-1987
			US 4823985 A		25-04-1989
JP 62167771	A	24-07-1987	NONE		
DE 1135589	B		NONE		
WO 9515144	A	08-06-1995	AU 671394 B		22-08-1996
			AU 8144794 A		19-06-1995
			BR 9405984 A		06-02-1996
			CA 2153332 A		08-06-1995
			CN 1117265 A		21-02-1996
			DE 69422799 D		02-03-2000
			EP 0681464 A		15-11-1995
			JP 8507545 T		13-08-1996
			US 5888252 A		30-03-1999
			ZA 9409469 A		30-05-1995
EP 0850638	A	01-07-1998	FR 2757388 A		26-06-1998
			AT 183917 T		15-09-1999
			AU 693751 A		02-07-1998
			BR 9706323 A		04-05-1999
			CA 2222852 A		23-06-1998
			CZ 9704076 A		15-07-1998
			DE 69700467 D		07-10-1999
			DE 69700467 T		16-12-1999
			ES 2138855 T		16-01-2000
			HU 9702527 A		28-01-1999
			JP 2974645 B		10-11-1999
			JP 10182379 A		07-07-1998
			PL 323986 A		06-07-1998
			US 6001135 A		14-12-1999
WO 9501772	A	19-01-1995	AU 687849 B		05-03-1998
			AU 7344894 A		06-02-1995
			BR 9405500 A		08-09-1999
			CA 2142091 A		19-01-1995
			CN 1111444 A		08-11-1995
			EP 0658095 A		21-06-1995
			JP 8501322 T		13-02-1996
			MX 9405076 A		31-01-1995
			US 5733343 A		31-03-1998

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00094

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3100739	A	13-08-1963		DE 1292784 B GB 909700 A LU 36853 A NL 122875 C NL 236431 A		
EP 0714954	A	05-06-1996		CA 2161947 A JP 8225538 A US 5708151 A		04-05-1996 03-09-1996 13-01-1998
WO 9401077	A	20-01-1994		DE 4221914 A DE 4234413 A AT 164755 T AT 161709 T CA 2139496 A DE 59307950 D DE 59308395 D WO 9401076 A WO 9401078 A EP 0648103 A EP 0648104 A ES 2114057 T ES 2111752 T GR 3026138 T AT 147258 T CN 1086707 A DE 59305092 D WO 9407458 A EP 0662816 A JP 8505601 T SI 9300480 A SI 9300482 A		05-01-1994 14-04-1994 15-04-1998 15-01-1998 20-01-1994 12-02-1998 14-05-1998 20-01-1994 20-01-1994 19-04-1995 19-04-1995 16-05-1998 16-03-1998 29-05-1998 15-01-1997 18-05-1994 20-02-1997 14-04-1994 19-07-1995 18-06-1996 30-06-1994 30-06-1994
EP 0740931	A	06-11-1996		FR 2733749 A AT 156998 T BR 9608393 A CA 2217333 A DE 69600054 D DE 69600054 T ES 2109111 T WO 9634591 A JP 10506672 T PL 323132 A		08-11-1996 15-09-1997 04-05-1999 07-11-1996 25-09-1997 15-01-1998 01-01-1998 07-11-1996 30-06-1998 16-03-1998
FR 2428437	A	11-01-1980		LU 70096 A LU 71849 A BE 876985 A CA 1139226 A CH 640409 A DE 2924230 A GB 2024873 A, B IT 1165686 B JP 1511273 C JP 55004384 A JP 63061286 B US 4348202 A US 4970066 A US 4579732 A		13-04-1976 05-01-1977 14-12-1979 11-01-1983 13-01-1984 20-12-1979 16-01-1980 22-04-1987 09-08-1989 12-01-1980 28-11-1988 07-09-1982 13-11-1990 01-04-1986

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 00/00094

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR 2428437	A	US	4777040 A		11-10-1988
		BE	829081 A		14-11-1975
		BE	829082 A		14-11-1975
		CA	1134865 A		02-11-1982
		CA	1059436 A		31-07-1979
		CH	611156 A		31-05-1979
		CH	629177 A		15-04-1982
		DE	2521899 A		04-12-1975
		DE	2521960 A		08-04-1976
		FR	2270846 A		12-12-1975
		FR	2270851 A		12-12-1975
		FR	2465478 A		27-03-1981
		FR	2458281 A		02-01-1981
		GB	1508215 A		19-04-1978
		GB	1513672 A		07-06-1978
		IT	1059828 B		21-06-1982
		IT	1050562 B		20-03-1981
		NL	7505670 A, B,		18-11-1975
		NL	7505672 A		18-11-1975
		US	4422853 A		27-12-1983
		US	4948579 A		14-08-1990
		US	4217914 A		19-08-1980
		US	5196189 A		23-03-1993
WO 9903834	A	28-01-1999	FR	2766179 A	22-01-1999
			AU	8735698 A	10-02-1999
			EP	0932602 A	04-08-1999
WO 9903836	A	28-01-1999	FR	2766178 A	22-01-1999
			AU	8735598 A	10-02-1999
			EP	0928289 A	14-07-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

andé Internationale No  
PCT/FR 00/00094

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C07D403/06 C07D233/54 C07C211/51 C07C211/53 A61K7/13  
D06P1/32 // (C07D403/06, 233:00, 233:00)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C07D C07C A61K D06P C09B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) 2 juin 1993 (1993-06-02) 1e document en entier ---	1-25
Y	US 4 975 092 A (CHAN ALEXANDER C ET AL) 4 décembre 1990 (1990-12-04) revendications ---	1-25
Y	FR 2 586 913 A (OREAL) 13 mars 1987 (1987-03-13) exemple 1 ---	25 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  18 mai 2000	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  30/05/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autonome  Frelon, D

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No  
PCT/FR 00/00094

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 62 167771 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD) 24 juillet 1987 (1987-07-24) * page (3) * -& DATABASE WPI Week 198735 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1987-246090 XP002120222 * abrégé; utilisation * ---	25
Y	DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK A.G.) le document en entier ---	1-25
Y	WO 95 15144 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 8 juin 1995 (1995-06-08) * revendication 1, composés (3),(4) * ---	1-25
Y	EP 0 850 638 A (OREAL) 1 juillet 1998 (1998-07-01) revendications ---	1-25
Y	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 janvier 1995 (1995-01-19) * revendication 1, composés (1)-(5) * ---	1-25
Y	US 3 100 739 A (W.J. KAISER ET AL.) 13 août 1963 (1963-08-13) colonne 3, ligne 61 ---	1-25
Y	EP 0 714 954 A (CIBA GEIGY AG) 5 juin 1996 (1996-06-05) * revendication 1, composés (4) * ---	1-25
A	WO 94 01077 A (HENKEL KGAA ;SEIDEL KURT (DE); MUELLER REINHARD (DE); HOLLENBERG D) 20 janvier 1994 (1994-01-20) le document en entier ---	1-25
A	EP 0 740 931 A (OREAL) 6 novembre 1996 (1996-11-06) revendications ---	1-25
A	FR 2 428 437 A (OREAL) 11 janvier 1980 (1980-01-11) revendications 1,2 ---	1-25
A, P	WO 99 03834 A (GENET ALAIN ;OREAL (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 28 janvier 1999 (1999-01-28) le document en entier ---	1-25
	-/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No  
PCT/FR 00/00094

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A, P	WO 99 03836 A (GENET ALAIN ;OREAL (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 28 janvier 1999 (1999-01-28) le document en entier -----	1-25

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No. PCT/FR 00 00094

### SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

#### Suite du cadre I.2

Les définitions des variantes sont telles qu'une recherche exhaustive de la présente demande est impossible:

- soit parce qu'elles ne sont pas limitées en elles-mêmes,
- soit parce qu'elles incluent des valeurs structurellement trop différentes pour être considérées comme raisonnablement équivalentes aussi bien chimiquement, physiquement que biologiquement,
- soit parce que les points d'attachement des divers groupes entre eux ne sont pas spécifiés de manière satisfaisante,
- soit parce que le nombre de permutations théoriquement possibles des diverses variables est extrêmement élevé,

en sorte que:

- l'objet (très étendu au-delà des seules illustrations concrètes des pages 11 et 12) ainsi revendiqué manque de clarté et de concision,
- les caractéristiques essentielles communes à une même invention et nouvelles par rapport à l'art antérieur n'apparaissent pas clairement: ainsi il est possible que la présente demande ne soit pas en elle-même unitaire, c'est-à-dire ne relevant que d'une seule invention.

La recherche a donc dû se limiter à ce que la description supporte sans ambiguïté en particulier sur la base des exemples donnés qui présentent au moins les caractères communs suivants:

- le bras de liaison B doit contenir nécessairement (et non pas éventuellement) au moins un groupement cationique (un azote quaternaire) Z et,
- aux deux extrémités de ce bras B, les restes aniline lui sont reliés via une fonction amine.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Coude Internationale No  
PCT/FR 00/00094

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0544400 A	02-06-1993	US 5139532 A CA 2080412 A DE 69209011 D DE 69209011 T ES 2085574 T US 5198584 A	18-08-1992 28-05-1993 18-04-1996 07-11-1996 01-06-1996 30-03-1993
US 4975092 A	04-12-1990	CA 1338674 A	22-10-1996
FR 2586913 A	13-03-1987	BE 905402 A CH 669110 A DE 3630849 A ES 2001946 A GB 2180215 A,B IT 1195156 B NL 8602284 A US 4823985 A	09-03-1987 28-02-1989 19-03-1987 01-07-1988 25-03-1987 12-10-1988 01-04-1987 25-04-1989
JP 62167771 A	24-07-1987	AUCUN	
DE 1135589 B		AUCUN	
WO 9515144 A	08-06-1995	AU 671394 B AU 8144794 A BR 9405984 A CA 2153332 A CN 1117265 A DE 69422799 D EP 0681464 A JP 8507545 T US 5888252 A ZA 9409469 A	22-08-1996 19-06-1995 06-02-1996 08-06-1995 21-02-1996 02-03-2000 15-11-1995 13-08-1996 30-03-1999 30-05-1995
EP 0850638 A	01-07-1998	FR 2757388 A AT 183917 T AU 693751 A BR 9706323 A CA 2222852 A CZ 9704076 A DE 69700467 D DE 69700467 T ES 2138855 T HU 9702527 A JP 2974645 B JP 10182379 A PL 323986 A US 6001135 A	26-06-1998 15-09-1999 02-07-1998 04-05-1999 23-06-1998 15-07-1998 07-10-1999 16-12-1999 16-01-2000 28-01-1999 10-11-1999 07-07-1998 06-07-1998 14-12-1999
WO 9501772 A	19-01-1995	AU 687849 B AU 7344894 A BR 9405500 A CA 2142091 A CN 1111444 A EP 0658095 A JP 8501322 T MX 9405076 A US 5733343 A	05-03-1998 06-02-1995 08-09-1999 19-01-1995 08-11-1995 21-06-1995 13-02-1996 31-01-1995 31-03-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

L'Inde Internationale No  
PCT/FR 00/00094

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3100739 A	13-08-1963	DE 1292784 B GB 909700 A LU 36853 A NL 122875 C NL 236431 A	
EP 0714954 A	05-06-1996	CA 2161947 A JP 8225538 A US 5708151 A	04-05-1996 03-09-1996 13-01-1998
WO 9401077 A	20-01-1994	DE 4221914 A DE 4234413 A AT 164755 T AT 161709 T CA 2139496 A DE 59307950 D DE 59308395 D WO 9401076 A WO 9401078 A EP 0648103 A EP 0648104 A ES 2114057 T ES 2111752 T GR 3026138 T AT 147258 T CN 1086707 A DE 59305092 D WO 9407458 A EP 0662816 A JP 8505601 T SI 9300480 A SI 9300482 A	05-01-1994 14-04-1994 15-04-1998 15-01-1998 20-01-1994 12-02-1998 14-05-1998 20-01-1994 20-01-1994 19-04-1995 19-04-1995 16-05-1998 16-03-1998 29-05-1998 15-01-1997 18-05-1994 20-02-1997 14-04-1994 19-07-1995 18-06-1996 30-06-1994 30-06-1994
EP 0740931 A	06-11-1996	FR 2733749 A AT 156998 T BR 9608393 A CA 2217333 A DE 69600054 D DE 69600054 T ES 2109111 T WO 9634591 A JP 10506672 T PL 323132 A	08-11-1996 15-09-1997 04-05-1999 07-11-1996 25-09-1997 15-01-1998 01-01-1998 07-11-1996 30-06-1998 16-03-1998
FR 2428437 A	11-01-1980	LU 70096 A LU 71849 A BE 876985 A CA 1139226 A CH 640409 A DE 2924230 A GB 2024873 A, B IT 1165686 B JP 1511273 C JP 55004384 A JP 63061286 B US 4348202 A US 4970066 A US 4579732 A	13-04-1976 05-01-1977 14-12-1979 11-01-1983 13-01-1984 20-12-1979 16-01-1980 22-04-1987 09-08-1989 12-01-1980 28-11-1988 07-09-1982 13-11-1990 01-04-1986

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document International No  
PCT/FR 00/00094

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2428437 A		US 4777040 A BE 829081 A BE 829082 A CA 1134865 A CA 1059436 A CH 611156 A CH 629177 A DE 2521899 A DE 2521960 A FR 2270846 A FR 2270851 A FR 2465478 A FR 2458281 A GB 1508215 A GB 1513672 A IT 1059828 B IT 1050562 B NL 7505670 A, B, NL 7505672 A US 4422853 A US 4948579 A US 4217914 A US 5196189 A	11-10-1988 14-11-1975 14-11-1975 02-11-1982 31-07-1979 31-05-1979 15-04-1982 04-12-1975 08-04-1976 12-12-1975 12-12-1975 27-03-1981 02-01-1981 19-04-1978 07-06-1978 21-06-1982 20-03-1981 18-11-1975 18-11-1975 27-12-1983 14-08-1990 19-08-1980 23-03-1993
WO 9903834 A	28-01-1999	FR 2766179 A AU 8735698 A EP 0932602 A	22-01-1999 10-02-1999 04-08-1999
WO 9903836 A	28-01-1999	FR 2766178 A AU 8735598 A EP 0928289 A	22-01-1999 10-02-1999 14-07-1999